Stanford University Library
NOV
16
1904

Ueber Reduktion und Oxydation hochmolekularer Carbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

August Haupt

aus **Halberstadt.**

Heidelberg.
Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.
1904.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153506_0013

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. F. Krafft in Heidelberg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, sowohl für das wohlwollende Entgegenkommen, wie auch für die mir stets in bereitwilliger Weise erteilte Unterstützung zu danken.

Einleitung.

Während die geringe Anzahl von Elementen, aus denen die wichtigsten organischen Verbindungen zusammengesetzt sind, das Studium dieser Disziplin nach einer Richtung hin erleichtern, stellt derselbe Umstand doch andererseits grosse Anforderungen an die Genauigkeit des Beobachters, da in den homologen und heterologen Reihen die Unterschiede in den Eigenschaften benachbarter Substanzen oft so gering sind, dass sie sich den Fehlergrenzen der Beobachtung nähern. Infolgedessen ist die Untersuchung hochmolekularer Verbindungen in den verschiedenen Körpergruppen erst in den letzten Dezennien mit günstigeren Ergebnissen ausgeführt worden. Die zu überwindenden Schwierigkeiten bestehen hauptsächlich in der Leichtigkeit, mit welcher die Kohlenstoffverbindungen unter Kondensationserscheinungen ihren Wasserstoff mehr oder weniger leicht abgeben. Während dieser Umstand für die Synthese der Kohlenstoffverbindungen von der grössten Bedeutung ist, wirkt er doch sehr störend bei deren Bearbeitung, da es keine wasserstoffreichen Substanzen gibt, welche die Temperatur des siedenden Quecksilbers völlig aushalten: es spaltet sich daher in bekannter Weise Wasserstoff successive ab und man kommt zu immer wasserstoffärmeren Verbindungen, sowie man gezwungen ist, von diesen hohen Temperaturen zur Reinigung eines Präparates Gebrauch

zu machen. Aehnliche Störungen treten auch ein in allen Molekülen, wo sich Sauerstoff anhäuft, namentlich in den Carbonsäuren: bei solchen Verbindungen tritt der Sauerstoff entweder in Form von Wasser aus, oder er spaltet sich in Form von Kohlendioxyd ab, und in diesem letzteren Falle haben wir keine Synthesen, sondern den Abbau organischer Verbindungen vor uns. Bekanntermassen ist diesen Uebelständen durch Ausbildung der Vakuumdestillation soweit abgeholfen worden, dass die homologen Reihen, die vorher beim zehnten oder zwanzigsten Gliede aufhörten, in einzelnen Fällen bis zum dreissigsten oder sogar vierzigsten Repräsentanten fortgeführt werden konnten. Von besonderer Wichtigkeit ist die Tatsache, dass die Siedepunkte, bei gleicher Druckerniedrigung, umsomehr sinken, je höher das Molekulargewicht ist; in diesen letzteren Fällen ist aber gerade eine Erniedrigung der Arbeitstemperatur am notwendigsten.

Die nachfolgende Untersuchung, welche sich auf einige nicht ganz unwichtige Repräsentanten der oben genannten Körperklassen erstreckt, hat nun in ausgiebigster Weise vom Hilfsmittel luftverdünnter Räume Gebrauch gemacht. Es war so möglich, mehrere hochmolekulare Kohlenwasserstoffe und Carbonsäuren von einfacher Zusammensetzung darzustellen und genauer zu untersuchen.

Ehe ich auf meine Versuche näher eingehe, möchte ich mir jedoch kurz gestatten, die wenigen Tatsachen, die auf dem von mir bearbeiteten Gebiete bisher bekannt waren, kurz zusammenzustellen.

Die Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} gehören zu den „ungesättigten“ Kohlenstoffverbindungen. In den ungesättigten Verbindungen erster Ordnung, d. h. solcher, welche sich von den entsprechenden gesättigten Verbindungen nur um einen Mindergehalt von H_2 unterscheiden, sind zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung enthalten.

Die Zahl der Isomerien ist in dieser Reihe, bei den sogenannten Olefinen, eine weit grössere als bei den Paraffinen, da bei den ersteren auch die Stellung der doppelten Bindung variieren kann. Von den untersten Gliedern dieser Reihe sind die Isomeren alle bekannt, z. B. kennt man drei Butylene, C_4H_8, und fünf Amylene C_5H_{10}. Dagegen ist die Kenntnis der Olefine mit höherer Kohlenstoffatomanzahl noch eine lückenhafte.

Unterschieden werden die normalen von den isomeren Olefinen leicht durch Oxydationen, indem sie die betreffenden normalen Säuren liefern, unter Zerfall an der Stelle der doppelten Bindung.

Eine allgemeine Eigenschaft ungesättigter Kohlenstoffverbindungen ist ihr Vermögen, Elemente oder Radikale, wie z. B. Wasserstoff, Halogene, Halogensäuren und dergleichen zu addieren. Hierbei geht die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in einfache über. Die Darstellungsmethode derselben aus den Alkoholen durch wasserentziehende Mittel kommt nur in Betracht, wenn die betreffenden Alkohole leicht zugänglich sind. Mitunter wird auch zur Gewinnung der Olefine der elektrolytische Weg eingeschlagen.

Um zu den hochmolekularen ungesättigten Verbindungen zu gelangen, kann man eine Destillation fettsaurer Salze mit Natriumalkoholat vornehmen. Diese Darstellungsmethode ist auch von mir angewandt worden und soll in Nachfolgendem näher ausgeführt werden.

Ebenso wie die Aethylenhomologen mit 12, 14 und 16 Kohlenstoffatomen, ist auch das n-Octadekylen $CH_3 . (CH_2)_{15} . CH : CH_2$ mit 18 Kohlenstoffatomen bekannt. Dieses ist erhalten worden bei der Destillation von Palmitinsäureoctadekylester unter vermindertem Druck.[1]) Das zu diesem Kohlenwasserstoff füh-

1) B. 16, 3024.

rende Octadekylpalmitat entsteht durch Zusammenschmelzen des Alkohols mit Palmitylchlorid. Sodann ist es unter einer Pression von 120—140 mm durch trockene Destillation in das eben erwähnte Olefin zerlegt.

Als nächster Repräsentant dieser Reihe ist das mit 20 Kohlenstoffatomen bekannt, welches nach seiner Darstellungsmethode[1]) durch Behandeln von Fuselöl mit Chlorzink den Namen „Tetraamylen“ führt.

Nach einer grösseren Lücke kommt dann das mit 27 Kohlenstoffatomen, das Ceroten, welches, wie schon der Name andeutet, durch Destillation von chinesischem Wachs neben Cerotinsäure gewonnen worden ist.

Durch Destillation von Bienenwachs (Palmitinsäuremyricylester) ist endlich das letzte bekannte Glied dieser Reihe, das „Melen“ $C_{30}H_{60}$ erhalten.

Während ich im ersten Teile mich mit der Abspaltung der Carboxylgruppe hochmolekularer Monocarbonsäuren befasst habe, so habe ich im andern Teile durch Oxydation denselben eine solche Carboxylgruppe zugeführt und dadurch einige Dicarbonsäuren, Säuren mit zwei Carboxylgruppen, erhalten. Um die Stellung derselben im System und deren allgemeine Eigenschaften etwas näher zu erläutern, sei in Folgendem eine kurze Uebersicht über schon Bekanntes gegeben:

Die Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$ können je nach ihrer Konstitution verschiedene Funktionen zeigen. So gibt es namentlich einbasisch-dreiatomige und zweibasische oder Dicarbonsäuren.

Die letzteren, die Glieder der Oxalsäurereihe, enthalten zwei Carboxylgruppen, die bei den höheren Gliedern durch ein zweiwertiges Kohlenstoffradikal C_nH_{2n} verbunden sind. Die Anzahl der Isomerien hängt also ganz von der Existenz solcher Radikale ab.

Die beiden ersten Säuren dieser Reihe treten nur in je einer Form auf, die darauf folgenden jedoch in

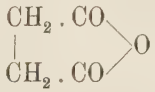
1) J. 1861, 210.

mehreren. Nach oben hin nimmt die Anzahl der theoretischen möglichen Isomerien mit wachsender Kohlenstoffanzahl immer rascher zu, doch gilt auch hier, was schon für die Monocarbon- oder Fettsäuren hervorzuheben ist, dass die bekannten meistens die normale Struktur besitzen; für diese Carbonsäuren also die Formel: CO_2H, $(CH_2)n$. CO_2H.

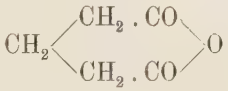
Alle Säuren dieser Reihe erscheinen als feste, gut krystallisierte Körper. Die Anfangsglieder lösen sich ziemlich leicht in Wasser und schwer in Aether, während mit dem Zunehmen der Kohlenstoffanzahl die höheren Säuren in Aether leichter löslich sind, dagegen Wasser dieselben immer schwerer und zuletzt nur in der Siedehitze löst.

Was den Schmelzpunkt der normalen Dicarbonsäuren anbetrifft, so zeigen dieselben, soweit man sie kennt, eine eigenartige Periodicität, indem sie sich mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt einer Grenztemperatur von ca. 112° nähern. Die Glieder mit gerader Kohlenstoffatomanzahl nähern sich von oben herunter bis zur 18-kohlenstoffatomigen dem Schmelzpunkt 118°, diejenigen mit ungerader Kohlenstoffatomanzahl dagegen steigen von unten herauf, von 97,5—114°, dem Schmelzpunkt der Brassylsäure $C_{13}H_{24}O_4$.

Ihr Verhalten in der Wärme richtet sich lediglich nach der Stellung ihrer beiden Carboxylgruppen. Werden z. B. Oxalsäure und Malonsäure auf höhere Temperatur erhitzt, so geben sie leicht, infolge ihres vorhältnismässig hohen Sauerstoffgehalts, Kohlendioxyd ab, während die nächstfolgenden Säuren dieser Reihe, von der Bernsteinsäure an, unter Wasserabgabe in ihre Anhydride übergehen, und zwar unter Bildung innerer Anhydride, unter Ringschliessung.



Bernsteinsäureanhydrid;



Glutarsäureanhydrid.

Andere hingegen, die die beiden Carboxyle an ein und demselben Kohlenstoffatom haben, zerfallen in Fettsäuren und Kohlendioxyd, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,.\,(CO_2H)_2 \\ \text{Isobernsteinsäure} \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\,.\,CO_2H \\ \text{Propionsäure.} \end{array} + CO_2$$

Beim Glühen mit Barythydrat geben auch die Dicarbonsäuren Kohlendioxyd ab und bilden ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

$$C_nH_{2n-2}O_4 = 2CO_2 + C_nH_{2n}.$$

Die Derivate der zweibasischen Säuren sind im Allgemeinen gleicher Art wie die der einbasischen. Die Eigentümlichkeiten der ersteren werden nur bedingt durch die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen. So erhält man z. B. ihre Chloride nur bei Anwendung von zwei Molekülen PCl_5 auf ein Molekül der Säure. Wendet man dagegen nur ein Molekül an, so wirkt dieses wasserentziehend, und so entsteht das Anhydrid.

Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_4$ durch rauchende Salpetersäure werden ölige, indifferente Körper der Formel $C_nH_{2n-2}O_3$ erhalten, die man als Halbaldehyde der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ betrachtet. Durch Bromwasser gehen sie in der Tat in Säuren über von folgender Formel: $C_nH_{2n-2}O_4$. Merkwürdigerweise werden sie aber von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen, was zwar nicht für ihre Aldehydnatur spricht.

Die Herstellung dieser hochmolekularen Dicarbonsäuren ist eine weit schwierigere als die der Monocarbonsäuren. Die höchsten bisher bekannten Glieder der Reihe, die mit $C_{18}H_{34}O_4$ abschliesst, sind bisher sogar nur auf elektrolytischem Weg gewonnen worden.

Die Dekamethylendicarbonsäure

$$CO_2H\,.\,(CH_2)_{10}\,.\,CO_2H$$

wurde dargestellt von Nördlinger[1]) durch Kochen

1) B. 23, 2357.

von Bromundekylsäuremethylester mit Alkohol und Cyankalium, und durch Verseifung des gebildeten Nitrils mit alkoholischem Kali. Die alkoholische Lösung säuert man an und rektifiziert den Niederschlag im Vakuum. Den unter 10 mm Druck oberhalb 230° siedenden Anteil verwandelt man in das Baryumsalz, behandelt dieses mit Aether und löst es dann in Eisessig. Die essigsaure Lösung fällt man mit Wasser, kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus und destilliert ihn zuletzt im Vakuum.

Die Dodekamethylendicarbonsäue

$$CO_2H . (CH_2)_{12} . CO_2H$$

ist durch Elektrolyse erhalten worden. Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Korksäuremonoäthylesters.[1])

Eine Dicarbonsäure mit 16 Kohlenstoffatomen dieser Art wurde in den Wurzeln von Thapsia garganica gefunden. Dieselben werden zur Darstellung der Thapsiasäure getrocknet und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten desselben bleibt ein Harz zurück, dass sich unter Zersetzung in kalter, konzentrierter wässriger Kalilauge löst. Durch Säuren werden aus der alkalischen Lösung Thapsiasäure, Normalcaprylsäure und ein indifferenter blasenziehender Körper ausgeschieden Nach 24 stündigem Stehenlassen der Lösung krystallisiert thapsiasaures Kalium aus, das man mit wenig kaltem Wasser wäscht und durch Säuren zerlegt.[1])

Auf elektrolytischem Weg hat man endlich noch n.-Dekahexandicarbonsäure $CO_2H . (CH_2)_{16} . CO_2H$ dargestellt. Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Sebacinsäuremonoäthylesters entsteht der Dekahexandicarbonsäureäthylester, der beim Verseifen in die Säure und Aethylalkohol zerfällt.[2])

1) G. 13, 514.
2) A. 261, 125.

Darstellung eines Kohlenwasserstoffes durch Kohlensäureabspaltung der Erukasäure mittels Natriummethylat.

Heneikosylen $C_{21}H_{42}$.

Als Ausgangsmaterial wurde Erukasäure $C_{22}H_{42}O_2$ verwandt, welche das Heneikosylen durch Abspaltung von Kohlendioxyd liefert. Man überführt zu diesem Zwecke die Säure in das Baryumsalz, indem man sie geschmolzen in die gleiche Menge Alkohol fliessen lässt, die alkoholische Lösung unter Erwärmen mit konzentriertem wässrigem Ammoniak alkalisch macht und eine heisse wässrige Lösung der berechneten Menge von Chlorbaryum unter fortwährendem Schütteln langsam mit der alkoholischen Lösung des Ammoniumerukats mischt.

Es scheidet sich sofort beim Eintragen der Barytsalzlösung ein weisser, käsiger Niederschlag aus, der nach Zusatz von sehr viel Wasser an der Saugpumpe abfiltriert wird. Für den Erfolg scheint es wesentlich, dass das ausgefällte Barytsalz ganz rein ist und keine mitgerissene Erukasäure mehr enthält.

Die Analyse zeigte in einem solchen Falle, dass reines Baryumsalz vorlag.

0,4144 g $(C_{22}H_{41}O_2)_2$ Ba gaben 0,1006 g $BaCO_3$.

Theorie für $(C_{22}H_{41}O_2)_2$ Ba:	Gefunden:
16,81 % Ba.	16,77 % Ba.

Das abgesaugte, in einer starkwirkenden Presse möglichst von der Mutterlauge befreite und zuletzt bei 120° vollständig getrocknete Barytsalz

$$(C_{22}H_{41}O_2)_2 Ba$$

wird dann mit der berechneten Menge samt einem kleinen Ueberschuss fein gepulverten und trockenen Natriummethylats ($CH_3 . ONa$) gut gemengt und aus kleinen Retorten in eng anliegenden Sandbädern unter vermindertem Druck an der Wasserluftpumpe trocken destilliert. Anfangs erhitzt man das Gemisch soweit, bis die Reaktion beginnt, was sich durch Entweichen von Dämpfen und Kondensation eines Oeles in den kälteren Teilen der Retorte zu erkennen gibt. Alsdann erwärmt man vorsichtiger, da sonst die mit gasförmigen Produkten vermischten Dämpfe sehr leicht von der Pumpe mitgerissen werden. In der gut gekühlten Vorlage kondensieren sich die Dämpfe dann zu einer grünlichen Flüssigkeit.

Das so erhaltene Produkt wird wiederholt unter vermindertem Druck rektifiziert, worauf es neben einem geringen Vor- und Nachlauf, fast vollständig unter 10 mm Druck bei 199—200°, und unter 15 mm Druck bei 205—206° überdestilliert. In einer Mischung von Eis- und Kochsalz erstarrte der Kohlenwasserstoff sofort zu einer weissen blättrigen krystallinischen Masse, die bei etwa 0° wieder schmolz. Die genauere Beobachtung des Schmelzpunktes geschah, indem man in einem Reagenzröhrchen Alkohol durch eine starke Kältemischung bis auf ca. — 15° abkühlte und in denselben ein Thermometer mit der Substanz im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen eintauchte. Dabei erstarrte der Kohlenwasserstoff sofort. Man hob nun den Alkohol mehr und mehr aus der Kältemischung heraus, wodurch man die Temperatur nach Belieben mehr oder weniger rasch steigern konnte. Einige Versuche dieser Art ergaben den Schmelzpunkt des Heneikosylens genau bei + 2°.

Eine Analyse des Kohlenwasserstoffes bestätigte die erwartete Zusammensetzung der Substanz, welcher nach der Genfer Nomenclatur durch Anhängen der Silbe „äthylen“ an das griechische Zahlwort der Name Heneikosäthylen zukommt, den man indessen noch kürzer Heneikosylen nennen kann.

0,2168 g Substanz gaben 0,6802 g CO_2 und 0,2816 g H_2O.

Theorie für $C_{21}H_{42}$:	Gefunden:
85,71 % C	85,56 % C
14,29 „ H	14,43 „ H.

Darstellung eines Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{42}$ aus der Brassidinsäure.

Um vielleicht einen mit dem vorbeschriebenen ungesättigten Kohlenwasserstoff isomeren Körper zu erhalten, nahm ich nunmehr die Destillation des Barytsalzes der der Erukasäure isomeren Brassidinsäure mit Natriummethylat vor. Wie meine Versuche zeigten, erhielt ich jedoch hierbei das gleiche Präparat wie aus dem Barytsalz der Erukasäure. Die letztere wurde bei dem nunmehr zu erwähnenden Versuche behufs Umwandlung in Brassidinsäure auf dem Wasserbade geschmolzen, und in die ölförmige Säure bei 50–60° salpetriges Gas, das aus Arsentrioxyd und Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,34 entwickelt wurde, eingeleitet. Nach halb- bis einstündigem Einleiten liess man die Säure noch einige Zeit bei gleicher Temperatur stehen und hierauf erkalten. Sodann schmolz man zur Entfernung der etwa gebildeten Nitrosoverbindungen nochmals über Wasser um und unterwarf die rohe Brassidinsäure hierauf der Destillation unter vermindertem Druck. Ihr Siedepunkt lag unter 15 mm Druck bei 264–265°, und ihr Schmelzpunkt nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 64—65°.

Aus dieser reinen Brassidinsäure stellte ich mir das brassidinsaure Baryumsalz auf gleiche Weise wie das der Erukasäure her, welches ich ebenfalls mit der berechneten Menge und einem kleinen Ueberschuss fein gepulverten und gut getrockneten Natriummethylats unter vermindertem Druck trocken destillierte. Das Salzgemisch bräunte sich beim Erwärmen in den durch Sandbäder geschützten Retorten leichter als das vorige, was wohl an den noch in sehr kleinen Mengen anhaftenden Nitrosoverbindungen lag. Ebenso zeigte das Destillat eine gelbbraune Färbung. Es hatte aber nach wiederholter Rektifikation ebenfalls den Siedepunkt 199—200° unter 10 mm Druck, und unter 15 mm Druck den Siedepunkt von 205—206°. Der Schmelzpunkt lag bei + 2° und stimmte also auch mit dem des vorigen Kohlenwasserstoffs überein.

Eine Verbrennung ergab die gleiche prozentische Zusammensetzung:

0,1628 g Substanz lieferten 0,5109 g CO_2 und 0,2126 g H_2O.

Theorie für $C_{21}H_{42}$:	Gefunden:
85,71 % C	85,58 % C
14,29 „ H	14,49 „ H.

Darstellung des Bromadditionsproduktes.

Heneikosylenbromid $C_{21}H_{42}Br_2$.

10 g reines Heneikosylen wurden mit dem gleichen Gewicht Schwefelkohlenstoff verdünnt und durch eine Kältemischung gut abgekühlt. Alsdann wurden 3 g Brom, ebenfalls durch die gleiche Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt und durch eine Kältemischung abgekühlt, tropfenweise zugegeben. Die Temperatur muss während des Mischens beider Lösungen so tief gehalten werden, dass beim Zutropfen keine Braun-

färbung entsteht und keine Dämpfe entweichen. Nachdem alles Brom eingetragen war, wurde das ganze Gemisch in eine grössere Porzellanschale gegossen, um den Schwefelkohlenstoff an einem mässig warmen Ort an der Luft verdunsten zu lassen. Es blieb das rohe Produkt zurück, welches durch öfteres Umlösen aus wenig heissem Alkohol, der beim Erkalten das Oel wieder abschied, leicht gereinigt werden konnte. Es war eine gelbliche dicke Flüssigkeit, die bei einer Abkühlung durch eine Kältemischung zu einer krystallinischen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt -7° gefunden wurde.

Eine Brombestimmung ergab die für die Formel $C_{21}H_{42}Br_2$ berechneten Zahlen:

0.3444 g Substanz lieferten 0.2866 g Ag Br.

Theorie für $C_{21}H_{42}Br_2$:	Gefunden:
35,24 % Br.	35,39 % Br.

Oxydation des Heneikosylen durch Salpetersäure.

Ein Versuch, die doppelte Bindung durch rauchende Salpetersäure zu zersprengen, hat zunächst zu keinem positiven Resultate geführt. Eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffes wurde in die 3—4 fache Menge rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.25 unter guter Kühlung vorsichtig eingetragen und während 5— 6 Stunden langsam bis auf ca. 80° erwärmt. Hierauf entfernte man die Salpetersäure mit einer Kapillarröhre und wusch das zurückbleibende Oel öfters mit kaltem Wasser nach. Das Oxydationsprodukt wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen; es ging unter 10 mm Druck teilweise ohne jeden konstanten Siedepunkt über, während der andere Teil verharzte. Ein abermaliger Oxydationsversuch lieferte das gleiche negative Resultat, da der destillierbare Teil auch nach öfterem Rektifizieren nicht zu untersuchen war.

Oxydation des Heneikosylens $C_{21}H_{42}$ mittels Chromsäure.

Da die Stelle der doppelten Bindung dieses Kohlenwasserstoffes durch eine Oxydation mit rauchender Salpetersäure nicht nachzuweisen war, so machte ich einige Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessiglösung, die das gewünschte Resultat ergaben.

6 g Heneikosylen wurden in 100 g Eisessig gelöst und in diese Lösung eine Chromsäurelösung, bestehend aus 25 g Chromtrioxyd und 300 g Eisessig, im Zeitraum von 1—2 Stunden mit Hilfe eines Tropftrichters langsam und tropfenweise eingetragen. Der in Eisessig gelöste Kohlenwasserstoff wurde durch eine Kältemischung abgekühlt und durch ein Rührwerk in ständiger Bewegung gehalten. Zum Schluss wurde die Temperatur bis auf Zimmerwärme gesteigert. Nachdem alles Chromtrioxyd eingetragen war, liess ich das Gemisch eine Zeit lang stehen und erhitzte darauf auf offener Flamme, bis die rotbraune Farbe der Lösung in grün, die Farbe des Chromoxydsalzes, umschlug. Nach Abkühlen derselben wurde sie mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt und öfters ausgeäthert. Der Aether wurde hernach vorsichtig mittels eines Linnemann'schen Aufsatzes abdestilliert, und der Destillationsrückstand, in dem sich noch eine beträchtliche Menge Eisessig befand, mit viel Wasser verdünnt. Das obenauf schwimmende Oel wurde im Scheidetrichter von dem Wasser getrennt, durch etwas geglühtes Glaubersalz getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Ein Teil ging unter 10 mm zwischen 130 und 138° über, während das übrige bei 160° zu sieden begann und ohne konstanten Siedepunkt bis 220° überdestillierte. Der erste Teil war bei Zimmertemperatur flüssig und farblos. Er wurde noch einige Male rektifiziert und hatte dann unter

10 mm Druck bei 135—137°, und unter 15 mm Druck den Siedepunkt 185—189°.

Der Schmelzpunkt lag ziemlich tief, in einer Kältemischung erstarrte das Oel zu einer weissen, grosskrystallinischen Masse, die aber bereits in Eiswasser wieder zerfloss.

Der Siedepunkt sprach für die Nonylsäure, die ja auch als Spaltungsprodukt bei der Oxydation der Erukasäure und der Brassidinsäure entsteht. Um nun die Nonylsäure von den noch anhaftenden Verunreinigungen ganz zu befreien, stellte ich mir das Baryumsalz derselben her, indem ich sie erst mit etwas Wasser und Baryumcarbonat zu einem dicken Brei verrieb, hierauf anhaltend auf dem Wasserbade gelinde erwärmte, und dann, zur Auflösung des entstandenen Barytsalzes mit viel Wasser kochte. Das überschüssige Baryumcarbonat wurde mit Hilfe eines Heisswassertrichters abfiltriert, und das Filtrat, in dem sich das nonylsaure Baryum gelöst befand, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es blieb ein lockeres weisses Pulver zurück, von dem eine angestellte Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,252 g Substanz gaben 0,1116 g $BaCO_3$ und 0,1326 g $BaSO_4$.

Theorie für $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$:	Gefunden:
30,37 % Ba	30,78 % Ba und
	30,75 „ Ba.

Das Barytsalz wurde zur vollständigen Reinigung abermals in viel heissem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und wieder eingedampft. Von diesem umkrystallisierten Salz bestätigte nun eine weitere Baryumbestimmung die Annahme, dass nonylsaurer Baryt vorliege, vollständig:

0,3214 g Substanz gaben 0,1395 g $BaCO_3$ und 0,1655 g $BaSO_4$.

Theorie für $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$:	Gefunden:
30,37 % Ba	30,21 und 30,27 %.

Der andere, höher siedende Teil, der auch nach wiederholter Fraktionierung keinen ganz genauen Siedepunkt hatte, wurde zur Entfernung der öligen Beimengungen auf porösen Ton gestrichen und darauf in der Kälte ausgepresst. Das vorher bräunlich aussehende Produkt war nunmehr völlig weiss und hatte einen Schmelzpunkt von 37°, der nach weiterem Auspressen und Trocknen auf 43° stieg, wo er sich als konstant einstellte.

Es ist wohl anzunehmen, dass die Monocarbonsäure, die hier entstehen muss, durch den noch nicht verbrauchten Sauerstoff weiter angegriffen und zunächst stark verunreinigt worden ist.

Andererseits lässt das Resultat der Reinigung keinen Zweifel darüber, dass die bei 176° unter 15 mm Druck siedende und bei 43,6° schmelzende Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2 = CO_2H.(CH_2)_{10}.CH_3$ entstanden war. Kombiniert man dieses Resultat mit der Entstehung von Nonylsäure

$$C_9H_{18}O_2 = CH_3.(CH_2)_7.CO_2H,$$

dann kann man den Ort der Doppelbindung im Heneikosylen aus Erukasäure und Brassidinsäure als festgestellt betrachten. Man hat nämlich das folgende Oxydationsschema

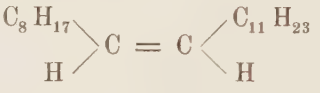
$$\begin{array}{ccc} CH_3.(CH_2)_7.\underset{OO}{CH} & \vdots & \underset{OO}{CH}.(CH_2)_{10}.CO_2H \\ = \underset{\text{Nonylsäure}}{CH_3.(CH_2)_7.CO_2H} & + & \underset{\text{Laurinsäure.}}{CO_2H.(CH_2)_{10}.CH_3} \end{array}$$

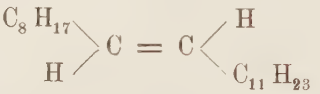
Hiermit stimmt überein, dass die Erukasäure sowohl, wie die Brassidinsäure bei der Oxydation mit Chromsäuremischung als Spaltungsprodukte Nonylsäure neben Brassylsäure $CO_2H.(CH_2)_{11}CO_2H$ liefern.

Das Heneikosylen ist sonach als ein n-Octyl-n-Undecyläthylen zu bezeichnen.

Umlagerung der Erukasäure in Brassidinsäure durch starkes Erhitzen mit sehr konzentrierter Natronlauge.

Ein Olefin von der Zusammensetzung des Heneikosylens $C_{21}H_{42}$ = n-Octyl-n-Undecyläthylen muss in zwei stereoisomeren Formen auftreten können:

cis-Form: 

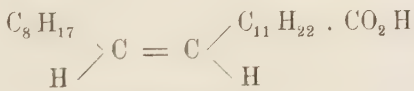
trans-Form: 

Da nun die beiden Ausgangsmaterialien, die Erukasäure und die Brassidinsäure, sicher im Verhältnis von zwei derartigen Stereoisomeren stehen, — ihre Oxydation mittels Chromsäurelösung führt übereinstimmend zu Nonylsäure = $C_9H_{18}O_2$ und Brassylsäure $CO_2H.(CH_2)_{11}CO_2H$ — so müssten aus jenen beiden isomeren Säuren $C_{22}H_{42}O_2$ zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{42}$ entstehen. Der Versuch hat oben gezeigt, dass dieses nicht der Fall ist, sondern beidemale ein und dasselbe Heneikosylen sich bildet. Ich glaube nun, diese scheinbare Anomalie mit Sicherheit darauf zurückführen zu können, dass die Erukasäure nicht nur bei Einwirkung von salpetrigen Gasen in die stereoisomere Brassidinsäure umgelagert wird, sondern dass dasselbe auch schon beim starken Erhitzen der Erukasäure mit Alkalien, also auch mit Natriummethylat, der Fall ist.

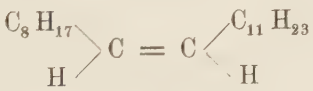
Zur Umlagerung in Brassidinsäure trägt man die Erukasäure in die 4–6fache Menge höchst konz. Natronlauge (2 Teile NaOH mit 1 Teil H_2O) ein und erhitzt die entstandene Seife bis auf ca. 300°. Nach dem Erkalten nimmt man die gepulverte Schmelze in heissem Wasser auf und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Zur Gewinnung der ausgeschiedenen Fett-

säure nimmt man dieselbe in Aether auf, verjagt diesen und krystallisiert das Produkt aus Alkohol zwei- bis dreimal um. Die erhaltene Säure zeigt unter dem Minderdruck von 10 mm den Siedepunkt 258° und schmilzt bei 63°, hat somit die Eigenschaft der, in völlig reinem Zustande bei 64 · 65° schmelzenden Brassidinsäure.

Hiermit wäre also eine neue, leicht durchführbare Umlagerungsmethode für die Säuren der Acrylsäurereihe aufgefunden. Im speziellen Falle erklärt sich dadurch aber auch, wie schon bemerkt, der Umstand, dass die beiden Stereoisomeren, Erukasäure und Brassidinsäure, ein und denselben Kohlenwasserstoff liefern, statt zwei stereoisomerer. Der Kohlenwasserstoff bildet sich aus der Erukasäure nicht direkt, diese geht vielmehr zuerst in Brassidinsäure über, und das Heneikosylen $C_{21}H_{42}$ ist somit in beiden Fällen als Derivat der Brassidinsäure aufzufassen. Da man nun für die Brassidinsäure die stabilere trans-Form annimmt, wird dasselbe auch für das Heneikosylen der Fall sein müssen. Man hat:



Brassidinsäure,



Heneikosylen, Smp. $+2^0$.

Darstellung des Acetylenkohlenwasserstoffes, Octyl-Undecyl-acetylen, $C_{21}H_{40}$ durch Abspaltung von HBr mittels KOH aus $C_{21}H_{42}Br_2$.

Aus dem Olefin $C_{21}H_{42}$ liess sich durch Entziehung von 2 Atomen Wasserstoff das korrespondierende Acetylen gewinnen. Dazu wurden 12 g Heneikosylen-

dibromid $C_{21}H_{42}Br_2$ in Alkohol gelöst und mit 3,5 g KOH in alkoholischer Lösung vermischt. Sodann erwärmte ich beides einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden. Der überschüssige Alkohol wurde sodann abdestilliert und der Rückstand zur Lösung des ausgeschiedenen Bromkaliums in viel Wasser gegossen. An der Oberfläche sammelte sich sehr bald ein dunkles Oel an, welches abgehoben und öfters mit Wasser gewaschen wurde. Der andere Teil der Flüssigkeit wurde zur Gewinnung etwa gelösten Kohlenwasserstoffes einige Male gut ausgeäthert und nach Verdunsten desselben mit der anderen Menge nochmals mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr während 6—8 Stunden auf 150—180° erhitzt. Das so erhaltene Produkt wurde nochmals auf die vorbeschriebene Weise behandelt, ausgeäthert und der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Unter einer Pression von 15 mm geht der neue Kohlenwasserstoff neben geringem Vor- und Nachlauf zwischen 212—216° über; nach weiterem Destillieren stellte sich der Siedepunkt bei 214—215° ein.

Der Schmelzpunkt dieses Acetylenkohlenstoffes lag sehr tief; in einer Mischung von Kochsalz und Eis erstarrte er zu einer weissen krystallinischen Masse.

Eine Verbrennung dieses Präparats gab Zahlen, welche die prozentische Zusammensetzung dieses Acetylens bestätigen:

0,1837 g Substanz gaben 0,5796 g CO_2 und 0,2247 g H_2O.

Theorie für $C_{21}H_{40}$:	Gefunden:
86,30 % C	86,04 % C
13,69 „ H	13,55 „ H

Die Differenz des Kohlenstoffs rührte von einem minimalen Bromgehalt des Acetylens her. Es wurde

deshalb wiederum vorsichtig rektifiziert, wobei jedesmal ein geringer dunkler Rückstand blieb.

Eine andere Verbrennung ergab ein etwas besseres Resultat:

0,2262 g Substanz lieferten 0,7146 g CO_2 und 0,2804 g H_2O.

Theorie für $C_{21}H_{40}$:	Gefunden:
86,30 % C	86,12 % C
13,69 „ H	13,35 „ H

Den Kohlenwasserstoff vollkommen rein zu erhalten, ist mir trotz zahlreicher Destillationen nicht gelungen. Eine kleine Probe mit Kupferoxyd in eine nicht leuchtende Bunsenflamme gebracht, gab stets die für Halogenverbindungen bekannte grüne Flammenfärbung.

Ein Silbersalz lieferte der Kohlenwasserstoff als bisubstituiertes Acetylen natürlich nicht. Er wurde in Alkohol gelöst und mit wässrigem Ammoniak neutralisiert. Nach Zugabe von alkoholischem Silbernitrat schied sich kein Niederschlag aus, woraus zu schliessen ist, dass sich die dreifache Bindung nicht zwischen dem letzten und vorletzten Gliede befindet. Demnach hätten wir es mit einem Kohlenwasserstoff $R . C \equiv CH$ nicht zu tun, man darf vielmehr annehmen, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel

$$C_8H_{17} . C \equiv C . C_{11}H_{23}$$

vorliegt.

Oxydation des Acetylenkohlenwasserstoffes $C_{21}H_{40}$ durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

In Anbetracht der schwierigen Trennung des Oxydationsproduktes des Heneikosylens von dem Chromtrioxyd und Eisessig, wandte ich bei dem folgenden Versuch Kaliumbichromat und mässig konzentrierter Schwefelsäure als Oxydationsmittel an.

Es wurden 5 g des Acetylens im Rundkolben in Wasser verteilt und mit dem berechneten Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und konz. H_2SO_4 (1 Teil H_2SO_4 und 2 Theile H_2O) am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt, bis nach ca. 15 Stunden die anfangs rote Farbe in grün umgeschlagen war. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mehrere Male mit Aether gut ausgeschüttelt, mit wenig Wasser gewaschen und mit Hilfe eines Scheidetrichters von der wässrigen Lösung getrennt. Die ätherische Lösung wurde mit etwas Chlorcalcium von den letzten Spuren Wassers befreit und der Aether sodann vorsichtig abdestilliert. Es blieb eine dicke Flüssigkeit zurück, die zur weiteren Untersuchung an der Wasserluftpumpe durch Destillation gereinigt wurde. Nach öfterem Rektifizieren erhielt ich zwei scharf getrennte Fraktionen, von denen die eine unter 12 mm Druck zwischen 137—140°, und die andere unter demselben Druck bei 172—174° ihren Siedepunkt hatte. Unter gewöhnlichem Druck lag der Siedepunkt der ersten Fraktion anfangs bei 245°, stieg aber bald auf 249—251° unkorr., wo er dann blieb.

Der Schmelzpunkt dieser Portion, die wegen zu geringer Substanzmenge nicht weitergereinigt werden konnte, lag tief; dieselbe erstarrte erst bei guter Abkühlung. Derjenige des höher siedenden Teiles wurde anfangs bei 37° gefunden, und stieg nach gutem Auspressen und Trocknen auf porösen Ton auf 43,4°.

Ohne Zweifel sind dies die Nonylsäure $C_8H_{17}.COOH$ und Laurinsäure $C_{11}H_{23}.COOH$, die auch als Spaltprodukte bei der Oxydation des Heneikosylens entstehen. Die Annahme, dass ich auch bei diesem andern ungesättigten Kohlenwasserstoff die zweifache Bindung zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoffatom befinde, gilt hierdurch für bewiesen. Es ist demnach ein Octyl-Undecyl-acetylen.

Silbersalz der Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$.

$C_8H_{17}.COOAg$.

Einige Decigramm der Nonylsäure wurden in etwas heissem Alkohol gelöst und nach Neutralisation mit wässrigem Ammoniak in dieselbe soviel in Wasser gelöstes Silbernitrat eingetragen, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der weisse flockige Niederschlag wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Eine Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1512 g Substanz gaben 0,0628 g Ag.

Theorie für $C_9H_{17}O_2Ag$:	Gefunden:
40,76 % Ag.	41,53 % Ag.

Silbersalz der Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$.

$C_{11}H_{23}.COOAg$.

Das Salz der Laurinsäure wurde auf gleiche Weise wie das der vorigen hergestellt. Es wurde ebenfalls gut gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die Silberbestimmung dieses Salzes lieferte folgende Zahlen:

0,2464 g Substanz gaben 0,0872 g Ag.

Theorie für $C_{12}H_{23}O_2Ag$:	Gefunden:
35,50 % Ag	35,38 Ag.

Bildung des Ketons $C_{21}H_{42}O$ aus dem Acetylen $C_{21}H_{42}$.

Die Eigentümlichkeit der organischen Verbindungen mit dreifacher Bindung, unter Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure Wasser zu addieren, benutzte ich auch in diesem Falle und erhielt dadurch das Keton $C_{21}H_{42}O$.

4 g von dem Acetylenkohlenwasserstoffe wurden in 70 g konz. H_2SO_4 langsam und tropfenweise eingetragen. Die Temperatur muss möglichst tief gehalten werden, was man durch eine Mischung von Eis und Kochsalz leicht bewirken kann. Nach einigem Stehen wurde das Gemisch in Eiswasser gegossen, wobei sich das gebildete Keton sofort als weisser körniger Niederschlag ausschied. Derselbe wurde abfiltriert, zur Entfernung der Schwefelsäure öfters mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Der Schmelzpunkt des Ketons lag zwischen 43 –45°; in heissem Alkohol war es leicht löslich, schied sich aber in der Kälte wieder aus. Es blieben nach Abfiltration dieser Krystallisation weisse silberglänzende Blättchen auf dem Filter zurück, die ebenfalls im Exsikkator getrocknet, einen Schmelzpunkt von 48° hatten. Weitere Umkrystallisationen vermochten den Schmelzpunkt des Ketons nicht mehr zu erhöhen.

Eine Analyse dieses Ketons ergab die für diese Verbindung berechnete prozentische Zusammensetzung:

0,1538 g Substanz lieferten 0,4588 g CO_2 und 0,1855 g H_2O.

Theorie für $C_{21}H_{42}O$:	Gefunden:
81,29 % C	81,35 % C
13,55 „ H	13,39 „ H.

In Nachfolgendem gestatte ich mir eine kurze Uebersicht der bisherigen Resultate zu geben:

1. Darstellung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{42}$ durch trockene Destillation von erukasaurem Baryt und Natriummethylat.

2. Darstellung desselben Kohlenwasserstoffes aus der Brassidinsäure.

3. Bei der Oxydation dieses Heneikosylen mit Chromsäure in Eisessiglösung erhält man Nonylsäure

und Laurinsäure; er ist somit ein n-Octyl-n-Undecylätylen $C_8H_{17} - CH = CH - C_{11}H_{23}$.

4. Erklärung dieser Versuchsergebnisse aus einer neuen Umlagerung der Erukasäure in Brassidinsäure.

5. Bildung des Dibromids durch Addition von Brom an das Heneikosylen.

6. Darstellung des Acetylenkohlenwasserstoffes $C_{21}H_{40}$ durch Abspaltung von HBr aus dem Heneikosylendibromid $C_{21}H_{42}Br_2$.

7. Durch Oxydation des Acetylenkohlenwasserstoffes mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhält man Nonylsäure und Laurinsäure; es ist also ein n-Octyl-n-Undecylacetylen $C_8H_{17} - C = C - C_{11}H_{23}$.

8. Darstellung eines Ketons $C_{21}H_{42}O$ aus diesem Acetylen durch Additon von H_2O unter Einfluss konz. H_2SO_4.

Direkte Umwandelung einbasischer hochmolekularer Fettsäuren in Dicarbonsäuren mittels Chromsäure in Eisessiglösung.

Bei der Oxydation des Heneikosylens $C_{21}H_{42}$ zu Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$ und Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ schien es stets, als ob noch schwerer flüchtige Produkte in sekundärer Weise gebildet würden. Dieser zunächst etwas störende Umstand legte die Frage nahe, ob nicht die vorstehenden primären Spaltungsprodukte weiter zu Dicarbonsäuren von der Formel

$$CO_2H \,.\, C_nH_{2n} \,.\, CO_2H$$

oxydiert würden. Die höheren Dicarbonsäuren, namentlich diejenigen, welche den Fettsäuren mit 12, 14, 16 u. s. w. Kohlenstoffatomen entsprechen, sind aber bisher sehr schwer zugänglich, nur durch Elektrosynthese dargestellt. Ich stellte deshalb, anfangs bloss um den obigen Oxydationsverlauf aufzuklären, einige Versuche direkt mit höheren Fettsäuren an. Als sich

dabei zeigte, dass die Dicarbonsäuren unter den Versuchsbedingungen stets in so grosser Menge entstehen, dass man sie isolieren kann, habe ich diese Versuche weiter ausgedehnt und möchte in Nachstehendem über deren Ergebnisse berichten:

I. Versuch.

5 g käufliche Laurinsäure vom Siedepunkt 176° unter 15 mm Druck und vom Schmelzpunkt 43,5° wurden in ca. 60 g Eisessig gelöst; zu dieser Lösung liess ich 12 g Chromsäure in 200 g Eisessig langsam mittels Tropftrichters zufliessen. Im Uebrigen wurde das Oxydationsgemisch in gleicher Weise behandelt, wie bei der vorherbeschriebenen Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{42}$. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine feste Masse zurück, die einen Schmelzpunkt von 47° zeigte. Durch einmaliges Auspressen stieg der Schmelzpunkt auf 58°. Alsdann wurde die ganze Masse unter vermindertem Druck destilliert. Der Hauptteil ging allerdings unter 15 mm Druck zwischen 170 und 190° über, dagegen stieg sodann das Thermometer höher und lag daher die Vermutung nahe, dass sich neugebildete Dicarbonsäure in diesen hochsiedenden Anteilen befinden müsse. Der bei 200° noch nicht überdestillierte Teil wurde deshalb in heissem Wasser gelöst und die noch oben aufschwimmenden Oeltröpfchen unangegriffener Laurinsäure abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrats schied sich eine weisse Substanz aus, dessen Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 110—115° lag. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser stieg der Schmelzpunkt bis auf 121°, ein weiteres Umkrystallisieren erhöhte ihn auf 124°, wo er sich konstant einstellte.

Die Ausbeute war allerdings infolge der Verluste durch das häufige Umkrystallisieren recht gering, etwa 0,3 g gereinigte Substanz, aber es war wohl kein

Zweifel, dass die gesuchte Dicarbonsäure wirklich vorlag.

Der Schmelzpunkt der von Nördlinger[1]) durch Synthese gewonnenen Dekamethylendicarbonsäure wird angegeben mit 125,5°. In der Tat zeigen die weiter unten mitzuteilenden Beobachtungen, dass auch das Oxydationsprodukt der Laurinsäure nach vollständiger Reinigung bei 125° schmilzt.

II. Versuch.

Bei einem zweiten Versuch wurden 5 g Laurinsäure in 30 g Eisessig gelöst, und ebenso 8 g Chromsäure in 100 g Eisessig. Behandelt wurde diese Lösung in der oben besprochenen Art und Weise, nur dass das Gemisch diesmal nicht auf freier Flamme, sondern einige Zeit im Wasserbade auf ca. 50—60° erwärmt wurde. Es trat bereits hier schon der Farbenumschlag in grün ein. Von einer Ausätherung sah ich diesmal wegen der Leichtlöslichkeit der Dicarbonsäure in Eisessig ab, und destillierte das letztere Lösungsmittel unter stark vermindertem Druck an der Wasserluftpumpe ab. Der Rückstand wurde beim Erkalten fest und schied, in kaltes Wasser gegossen, eine reichliche Menge weisser Blättchen aus. Diese wurden zur Entfernung der noch anhaftenden Chromsalze gut gewaschen und getrocknet. Die Masse zeigte den Schmelzpunkt 42°. Nach scharfem Auspressen stieg derselbe auf 43°, wo er alsdann stehen blieb. Unter 15 mm Druck destillierte fast alles zwischen 170 und 180° über. In heissem Wasser war das Produkt unlöslich.

Eine Oxydation schien diesmal kaum vor sich gegangen zu sein, wofür der niedrige Siedepunkt, der Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in Wasser sprach, und in der Tat war das Destillat nahezu reine Laurin-

1) B. 23, 2357.

säure vom Schmelzpunkt 43°. Von den angewandten 5 g hatte ich am Schluss nur noch ca. 3 g erhalten; es kann also immerhin ein gewisses Quantum Dicarbonsäure gebildet, aber beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit viel Wasser in dem noch so schwach essigsäurehaltigen Wasser verloren gegangen sein.

III. Versuch.

Unter denselben Bedingungen wurden 12 g Palmitinsäure in 300 g Eisessig gelöst, und zwar musste diesmal die Temperatur zwischen 25—30° gehalten werden, da sich unterhalb dieser Temperatur die gelöste Palmitinsäure wieder ausschied. Alsdann wurden 18 g Chromsäure in 100 g Eisessig gelöst und langsam zugegeben. Hierauf liess ich das Gemisch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, wo sich bereits ein Teil der Säure wieder auszuscheiden begann. Auf dem Wasserbade erwärmt, schlug die Farbe diesmal noch nicht bei 60° um, sondern erst als das Wasser zu kochen begann, ging die Farbe der Chromsäurelösung in grün über. Der Eisessig wurde ebenfalls unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade abdestilliert und der zurückbleibende Teil in kaltes Wasser gegossen. Es schieden sich weisse Blättchen aus, die wiederum durch häufiges Waschen mit Wasser von den noch anhaftenden Chromoxydverbindungen gereinigt wurden. Anfangs wurde der Schmelzpunkt dieser Säure bei 58° gefunden, der dann nach einmaliger Destillation und Umkrystallisation auf 62° stieg. Auch in diesem Falle war das Oxydationsprodukt, wie bei Versuch II, obwohl wahrscheinlich in sehr kleiner Menge gebildet, nicht isoliert worden, was entweder an dem zu gelinden Erwärmen, oder, wahrscheinlicher, an dem vielen noch essigsäurehaltigen Wasser lag.

IV. Versuch.

Zu einem andern Oxydationsversuch nahm ich Kaliumbichromat und Schwefelsäure, um zu untersuchen, wie sich in diesem Falle die Ausbeute gestalten würde.

15 g Laurinsäure wurden in einem Rundkolben in Wasser verteilt und hiermit eine Lösung des gleichen Gewichts Kaliumbichromat in der berechneten Menge Schwefelsäure gemischt. Alsdann wurde der Inhalt des Kolbens 15 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mehrere Male ausgeäthert und nach Abtrennung der ätherischen Lösung der Aether im Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde zur Entfernung des Chroms in Kalilauge gelöst und durch warme, verdünnte Salzsäure wieder ausgefällt. Nach Abfiltrieren und Ausäthern des Filtrats wurde das erhaltene Oxydationsprodukt destilliert, unter 15 mm Druck ging es konstant bei 176° über, es war also unangegriffene Laurinsäure.

Dieses Ergebnis dürfte wohl daher rühren, dass die Fettsäure in der wässrigen Chromsäuremischung ganz unlöslich ist, und der Kontakt zwischen Material und Oxydationsprodukt nicht genügend eintritt.

V. Versuch.

Ein anderer Oxydationsversuch wurde deshalb in der Wärme vorgenommen. Es wurden 12 g Palmitinsäure und etwas mehr Chromtrioxyd, nämlich 22 g angewandt. Beides wurde wieder in Eisessig gelöst, aber die essigsaure Chromsäurelösung wurde diesmal in kleinen Portionen in der Wärme zugegeben. Nachdem alles eingetragen war, wurde das Gemisch circa zwei Stunden auf freier Flamme erhitzt und sodann der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der breiige Rückstand wurde zur Lösung und Beseitigung des

Chroms mit mässig konzentrierter Salzsäure gekocht. Beim Erkalten erstarrte die obenauf schwimmende Säure; die Chromchloridlösung wurde sodann öfters ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der zurückbleibende Teil mit dem anderen zusammengetan und durch Destillation an der Wasserluftpumpe von der unangegriffenen Palmitinsäure getrennt. Der zurückbleibende kleine Teil wurde alsdann direkt im Kölbchen mit heissem Wasser behandelt und abfiltriert. Es blieben auf dem Filter nur einige kleine Oeltröpfchen, geschmolzene Palmitinsäure, zurück; nach dem Erkalten krystallisierte bald die Dicarbonsäure in Form weisser Blättchen aus. Zur völligen Abscheidung derselben liess ich die Lösung einige Stunden in Eiswasser stehen, filtrierte in der Kälte ab und trocknete die Säure über Nacht im Vakuumexsikkator. Der Schmelzpunkt der vorgereinigten Substanz lag zwischen 102 und 105° und stieg nach einer einmaligen Umkrystallisation auf 118—120°, worauf er sich nach einer weiteren Umkrystallisation aus heissem Wasser bei 120° einstellte. Da die durch Elektrolysen hergestellten Dicarbonsäuren C_{14} bei 123° und diejenige C_{18} bei 118° ihren Schmelzpunkt haben, so musste der der Dicarbonsäure C_{16} in der Nähe von 120° liegen, und so dürfte wohl in der von mir hergestellten Säure die bisher noch unbekannte Tetradekamethylendicarbonsäure $CO_2H . (CH_2)_{14} . CO_2H$ vorliegen.

Oxydation der Laurinsäure $C_{12}H_{21}O_2$ zu Dekamethylendicarbonsäure $CO_2H . (CH_2)_{10} . CO_2H$.

Von all den vorherbeschriebenen Vorversuchen schienen mir die Bedingungen des fünften Versuches am zweckmässigsten zu sein, und verfuhr ich bei den weiteren Oxydationen daher diesem Versuche entsprechend.

Auf diese Weise behandelt gaben 20 g Laurinsäure säure nur 12 g Rohprodukt, obgleich die salzsaure Chromlösung, mit der der nach Abdestillieren des Eisessigs erhaltene dicke grüne Brei gekocht war, sechsbis acht Mal ausgeäthert worden war. Das Säuregemisch wurde nun zur Abscheidung der Nebenprodukte und der nicht angegriffenen Laurinsäure unter stark vermindertem Druck destilliert. Der Hauptteil bestand allerdings diesmal aus Spaltungsprodukten und unangegriffener Laurinsäure, er ging unter 10 mm Druck unterhalb 175° über. Der bis 190° nicht überdestillierte Teil wurde wiederum mit heissem Wasser behandelt und von den ungelösten Oeltröpfchen abfiltriert. Beim Erkalten schied sich wieder eine weisse Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Trocknen den Schmelzpunkt 124—125° besass. Es ist dies unzweifelhaft die Dekamethylendicarbonsäure $CO_2H . (CH_2)_{10} . CO_2H$, was auch eine Analyse bestätigte, welche die für die vorstehende Formel berechnete prozentische Zusammensetzung lieferte:

0,1538 g Substanz lieferten 0,3262 g CO_2 und 0,2184 g H_2O.

Theorie für $C_{12}H_{22}O_4$:	Gefunden:
58,02 % C	57,85 % C
16,13 „ H	15,92 „ H

Baryumsalz der Dekamethylendicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$.

$C_{12}H_{20}O_4Ba$.

0,2 g der Dekamethylendicarbonsäure vom Schmelzpunkt 125° wurden in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung mit Ammoniaklösung neutralisiert. Zu dem Ammoniumsalz wurde alsdann so viel in heissem Wasser gelöstes Baryumchlorid zugegeben, bis in der weingeistigen Lösung kein Niederschlag mehr entstand. Dieser wurde nach Wasserzusatz an der Saug-

pumpe abfiltriert, gewaschen und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Eine Baryumbestimmung wurde durch anfangs vorsichtiges, sodann stärkeres Erhitzen des Salzes ausgeführt, zunächst das scharf geglühte Baryumcarbonat gewogen und zur Kontrolle in Sulfat verwandelt:

0,1832 g Substanz gaben 0,0986 g $BaCO_3$ und 0,1166 g $BaSO_4$.

Theorie für $C_{12}H_{20}O_4Ba$:	Gefunden:
37,53 % Ba	37,42 und 37,38 % Ba.

Oxydation der Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ zu Dodekamethylendicarbonsäure $CO_2H.(CH_2)_{12}.CO_2H$.

Nach derselben Methode wurde auch die Myristinsäure in die korrespondierende Dicarbonsäure übergeführt.

30 g Säure und 76 g Chromtrioxyd in ca. 500 g Eisessig gelöst, gaben nach Abdestillieren des Eisessigs unter Minderdruck, nach Erwärmen mit Salzsäure und dem Ausäthern 16 g Rohprodukt, das schon bei 120° unter einer Pression von 10 mm zu destillieren begann und langsam bis auf 195° stieg. Der Rest, der noch nicht übergegangen war, wurde wiederum mit Wasser gekocht und abfiltriert. Nach dem Erkalten in Eiswasser krystallisierte die Dicarbonsäure $C_{14}H_{24}O_4$ aus. Ihr Schmelzpunkt lag bei 105°, stieg nach 8—10maligem Umkrystallisieren soweit, dass geringe Spuren der Substanz bei 105° zu erweichen begannen, der grösste Teil aber bei 115° Erweichen zeigte und bei gegen 122° zu einer fast klaren Flüssigkeit geschmolzen war.

Der Schmelzpunkt der auf elektrolytischem Wege hergestellten Dicarbonsäure $C_{14}H_{24}O_4$ ist bei 123° angegeben. Augenscheinlich waren dem vorliegenden

Präparat noch kleine Mengen Myristinsäure beigemengt, die sich aber bei Wiederholung des Versuches sicherlich leicht ganz beseitigen lassen werden.

Ich habe mich deshalb hier auf die Darstellung und Analyse des Barytsalzes, aus welchem sich die Bildung von Dodekamethylendicarbonsäure übrigens mit Leichtigkeit ergibt.

Baryumsalz der Dodekamethylendicarbonsäure $C_{14}H_{24}O_4$.

$C_{14}H_{24}O_4Ba$.

Das Barytsalz dieser Säure wurde analog dem der Dekamethylendicarbonsäure hergestellt. Es wurde ebenfalls nach Abfiltrieren bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, worauf eine Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,1186 g Substanz gaben 0,0588 g Ba CO_3 und 0,0694 g Ba SO_4.

Theorie für $C_{14}H_{24}O_4Ba$:	Gefunden:
34,86 % Ba	34,47 u. 34,40 % Ba.

Oxydation der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ zu Tetradekamethylendicarbonsäure $CO_2H.(CH_2)_{14}.CO_2H$.

Auf gleiche Weise wie die Laurinsäure wurde die Palmitinsäure oxydiert. Die hierbei schliesslich erhaltene Säure, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde, hatte anfangs wiederum einen niedrigen Schmelzpunkt bei 105°. Nach einigem Umkrystallisieren stieg er auf 120° und stellte sich hier ein.

Auch für diese Säure $CO_2H.(CH_2)_{14}.CO_2H$ stimmten die durch eine Verbrennung erhaltenen Zahlen mit der Theorie gut überein.

0,1814 g Substanz gaben 0,4459 g CO_2 und 0,1654 g H_2O.

Theorie für $C_{16}H_{30}O_4$:	Gefunden:
67,13 % C	67,03 % C
10,49 „ H	10,14 „ H.

Baryumsalz der Tetradekamethylendicarbonsäure $C_{16}H_{30}O_4$.

$C_{16}H_{28}O_4Ba$.

Wie das Baryumsalz der Dicarbonsäure $C_{14}H_{24}O_4$ wurde auch dasjenige der Tetradekamethylendicarbonsäure hergestellt.

0,2 g der Säure wurden in wenig Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und zu dieser Ammoniumsalzlösung eine wässrige Baryumchloridlösung hinzugegeben, bis kein Niederschlag mehr entstand. Alsdann wurde mit viel Wasser verdünnt, abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Baryumbestimmung dieses so erhaltenen Salzes lieferte Zahlen, die mit der für dieses Barytsalz der Tetradekamethylendicarbonsäure berechneten prozentischen Zusammensetzung übereinstimmten:

0,0458 g Substanz lieferten 0,0218 g $BaCO_3$ und 0,0252 g $BaSO_4$.

Theorie für $C_{16}H_{28}O_4Ba$:	Gefunden:
32,54 % Ba	32,31 % Ba.

Lebenslauf.

Ich, August Haupt, bin geboren am 26. Dezember 1881 zu Halberstadt am Harz als Sohn des Kanzleirats Otto Haupt. Ich bin preussischer Staatsangehörigkeit, evangelischer Konfession und habe das Halberstädter Dom-Gymnasium besucht. Im Herbst 1900 verliess ich dasselbe mit dem Berechtigungsschein für den einjährig-freiwilligen Dienst, um mich dem Studium der Chemie zuzuwenden. Nachdem ich mich das Wintersemester mit Pharmacie beschäftigt hatte, ging ich Ostern 1901 nach Leipzig, woselbst ich während eines Jahres blieb. Sodann siedelte ich nach Heidelberg über, um hier meine begonnenen Studien zu beenden.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren:

in Leipzig: Wagner, Wiener, Wislicenus†,

in Heidelberg: Curtius, Krafft, Quincke, Rosenbusch, Stollé, Thode.